

**(METH)ACRYLIC ACID ESTER**

Patent number: JP63130563  
Publication date: 1988-06-02  
Inventor: PEETERU UEEGENERU; RUUDORUFU HOIMIYUURERU  
Applicant: HOECHST AG  
Classification:  
- international: C07B59/00; C07C67/08; C07C69/013; C07C69/533;  
C07C69/54; C07C69/653; C07C255/16; C08F20/10; C08F20/12;  
C08F20/18; C08F20/22; C08F20/34; G02B1/04; C07B59/00;  
C07C67/00; C07C69/00; C07C255/00; C08F20/00; G02B1/04;  
(IPC1-7): C07C69/54; C07C121/34; C08F20/18; C08F20/22;  
C08F20/34  
- european: C07C121/38  
Application number: JP19870285693 19871113  
Priority number(s): DE19863639117 19861115

## Also published as:

 EP0268192 (A2)  
 EP0268192 (A3)  
 DE3639117 (A1)  
 EP0268192 (B1)

**Report a data error here**

Abstract not available for JP63130563

Abstract of corresponding document: **EP0268192**

By esterification of completely or partially deuterated (meth)acrylic acid with alcohols which contain no or only a little hydrogen in the molecule, monomers are obtained which, after polymerisation, yield transparent polymer materials having low damping for light waves and a high glass transition temperature.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**Family list**

13 family members for:

**JP63130563**

Derived from 10 applications.

**1 No English title available**

Inventor: WEGENER PETER DR; HEUMUELLER RUDOLF DR

Applicant: HOECHST AG (DE)

EC:

IPC: C07B59/00; C07C67/08; C07C69/54 (+14)

Publication info: AT80146T - 1992-09-15

**2 (METH)ACRYLATE ESTERS**

Inventor: WEGENER PETER; HEUMULLER RUDOLF

Applicant: HOECHST AG

EC: C07C121/38

IPC: C07B59/00; C07C67/08; C07C69/013 (+23)

Publication info: AU8118887A - 1988-05-19

**3 (METH)ACRYLATE ESTERS**

Inventor: WEGENER PETER (DE); HEUMUELLER RUDOLF (DE) Applicant: HOECHST AG (DE)

EC: C07C121/38

IPC: C07B59/00; C07C67/08; C07C69/013 (+18)

Publication info: CA1303626C - 1992-06-16

**4 (METHYL) ACRYLIC ACID ESTER**

Inventor: WEGENER PETER (DE); HEUMULLER RUDOLF (DE)

Applicant: HOECHST AG (DE)

EC: C07C121/38

IPC: C07B59/00; C07C67/08; C07C69/013 (+19)

Publication info: CN1030572A - 1989-01-25

**5 Esters of (meth)acrylic acid.**

Inventor: WEGENER PETER DR (DE); HEUMUELLER RUDOLF DR (DE)

Applicant: HOECHST AG (DE)

EC: C07C121/38

IPC: C07B59/00; C07C67/08; C07C69/013 (+21)

Publication info: DE3639117A1 - 1988-05-19

**6 No English title available**

Inventor: WEGENER PETER DR (DE); HEUMUELLER RUDOLF DR (DE)

Applicant: HOECHST AG (DE)

EC:

IPC: C07B59/00; C07C67/08; C07C69/54 (+14)

Publication info: DE3781514D D1 - 1992-10-08

**7 Esters of (meth)acrylic acid.**

Inventor: WEGENER PETER; HEUMUELLER RUDOLF

Applicant: HOECHST AG (DE)

EC: C07C121/38

IPC: C07B59/00; C07C67/08; C07C69/013 (+21)

Publication info: DK596987A - 1988-05-16

DK596987D D0 - 1987-11-13

**8 Esters of (meth)acrylic acid.**

Inventor: WEGENER PETER DR; HEUMULLER RUDOLF DR

Applicant: HOECHST AG (DE)

EC: C07C121/38

IPC: C07B59/00; C07C67/08; C07C69/013 (+23)

Publication info: EP0268192A2 - 1988-05-25

EP0268192A3 - 1990-05-30

EP0268192B1 - 1992-09-02

**9 Esters of (meth)acrylic acid.**

Inventor: WEGENER PETER DR (DE); HEUMUELLER RUDOLF DR (DE) Applicant: HOECHST AG

EC: C07C121/38

IPC: C07B59/00; C07C67/08; C07C69/013 (+22)

Publication info: ES2044892T T3 - 1994-01-16

**10 (METH)ACRYLIC ACID ESTER**

Inventor: PEETERU UEEGENERU; RUUDORUFU HOIMIYUURERU

Applicant: HOECHST AG

EC: C07C121/38

IPC: C07B59/00; C07C67/08; C07C69/013 (+21)

Publication info: JP63130563A - 1988-06-02

*Abstract*

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開  
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭63-130563

⑫ Int. Cl. 4	識別記号	序内整理番号	⑬ 公開 昭和63年(1988)6月2日
C 07 C 69/54 121/34		B-6640-4H Z-7327-4H	
C 08 F 20/18	MLY	8319-4J	
20/22	102 MMT	8319-4J	
20/34	101 MMQ	8319-4J	審査請求 未請求 発明の数 3 (全6頁)

⑭ 発明の名称 (メタ) アクリル酸エステル  
 ⑮ 特願 昭62-285693  
 ⑯ 出願 昭62(1987)11月13日  
 優先権主張 ⑰ 1986年11月15日 ⑱ 西ドイツ (DE) ⑲ P3639117.4  
 ⑲ 発明者 ベーテル・ウェーゲネル ドイツ連邦共和国、ケーニツヒシャユタイン/タウヌス、  
 ⑲ 発明者 ルードルフ・ホイミューレル ドイツ連邦共和国、パート・ゾーデン・アム・タウヌス、  
 ⑲ 出願人 ヘキスト・アクチエンゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国、フランクフルト・アム・マイン (番地  
 なし)  
 ⑲ 代理人 弁理士 江崎 光好 外1名

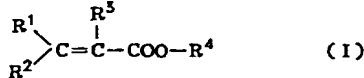
明細書

1. 発明の名称

(メタ) アクリル酸エステル

2. 特許請求の範囲

1) 式 (I)



(式中 R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> は同一又は異なり、水素原子又は重水素原子を示し、

R<sup>3</sup> は H, D, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>D, -CHD<sub>2</sub> 又は -CD<sub>3</sub> であり、

R<sup>4</sup> は -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CN, -C(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CN,



(ビシクロ-2.2.1-ヘプチル-2) 又は



(トリシクロ-2.2.1.0<sup>2,6</sup>-ヘプチル-8)

よりなる群のうちの1つを示し、

この環は重水素化されていてよく、

R<sup>3</sup> が -CD<sub>3</sub> である場合、R<sup>4</sup> は付加的に

-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CF(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 又は

-CD(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を示す。)

2) 式 (I) 中

R<sup>3</sup> は -D, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>D, -CHD<sub>2</sub> 又は -CD<sub>3</sub> であり、R<sup>4</sup> は



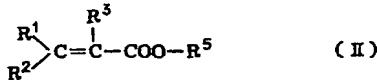
(ビシクロ-2.2.1-ヘプチル-2)



(トリシクロ-2.2.1.0<sup>2,6</sup>-ヘプチル-8) であり、この際

環は重水素化されていてよく、R<sup>3</sup> が -CD<sub>3</sub> である場合 R<sup>4</sup> は -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 又は -CD(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を示す特許請求の範囲第1項記載の化合物。

3) 式 (II)



(式中 R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> は同一又は異なり、水素原子

又は重水素原子を示し、  
R<sup>3</sup>はH, D, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>D, -CHD<sub>2</sub>又は  
-CD<sub>3</sub>であり、

R<sup>5</sup>はハロゲン原子、OH-基又はOD-基  
である。)

なる化合物と式(III)



(式中R<sup>4</sup>は-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CN, -C(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CN,



(ビシクロ-2.2.1-ヘプチル-2)



又は  
(トリシクロ-2.2.1<sup>2,6</sup>-ペプチル  
-8)よりなる群のうちの1つを示し、

この際環は重水素化されていてよく、  
R<sup>5</sup>が-CD<sub>3</sub>である場合、R<sup>4</sup>は付加的に  
-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CF(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>又は  
-CD(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を示す。)

なる化合物とを-10~50°Cの温度で触媒  
の存在下に反応させることによって式(I)

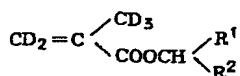
この際環は重水素化されていてよく、  
R<sup>5</sup>が-CD<sub>3</sub>である場合、R<sup>4</sup>は付加的に  
-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CF(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>又は  
-CD(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を示す。)

なる化合物を透明重合物質の製造に使用する  
方法。

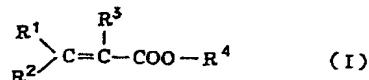
### 3.発明の詳細な説明

本発明は全部又は一部が重水素化された(メタ)アクリル酸と分子中に全く又はほんの僅か  
しか水素を有しないアルコールとのエステル、  
このエステルの製造方法及び光ファイバー用透  
明重合物質の製造にこれを使用する方法に関する。  
過重水素化されたメタアクリル酸の種々の  
エステル及び光ファイバー用透明ポリマーの製  
造にこれを使用することは公知である。

式



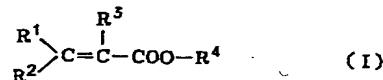
(式中R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は低級フルオロアルキル基又は  
水素原子である。)



(式中R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は上述の意味を有す。)

なる化合物の製造方法。

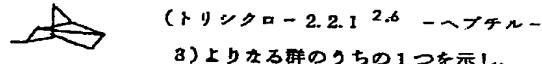
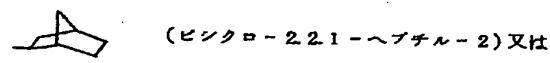
#### 4) 式(I)



(式中R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は同一又は異なり、水素原子  
又は重水素原子を示し、

R<sup>5</sup>はH, D, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>D, -CHD<sub>2</sub>又は-CD<sub>3</sub>  
であり、

R<sup>4</sup>は-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CN, -C(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CN,



なる重水素化されたメタアクリル酸のフルオロ  
アルキルエステルは公知である。しかしこの場  
合2つの残基の少なくとも2個は低級フルオロ  
アルキル基でなければならない(特開昭61-  
20906号公報参照)。そこには2,2,2-トリ  
フルオロエチル、2,2,3,3-テトラフルオロ-  
1-プロピル及び1,1,1,3,3-ヘキサフルオ  
ロ-2-プロピルが挙げられている。しかしこ  
のエステルはまだ分子中に比較的多量の水素原  
子を含有する。この水素原子はこのエステルか  
ら製造されたポリマーの光透過性を減衰させる  
作用を有する。

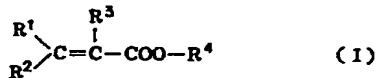
更に全部又は一部が重水素化されたメタアクリ  
ル酸とボルネオール、イソボルネオール及び  
フエンチルアルコールとのエステルが知られて  
いる(ヨーロッパ特許公開第144712号明細書  
及び米国特許第4575188号明細書参照)。し  
かしこのエステルのアルコール成分に於いてメ  
チル基はかなりエステルの残存水素含有量に寄  
与する。というのはその水素原子を重水素に代

えるのに困難であるからである。

周知の様に、モノマー一モルあたり水素原子1個によってポリマーの光透過性の減衰が600~800 nmの波長範囲で、約11 dB/km<sup>2</sup>の吸収によって増加する。したがってモノマーから重合によって製造された透明重合材料に可能な限り僅かな減衰を付与するモノマーを見い出すこと<sup>〔1〕</sup>が所望されている。<sup>〔2〕</sup>

本発明者はこの課題が、全部又は一部が重水素化された(メタ)アクリル酸を分子中に全く又はほんの僅かしか水素原子を有しない特定のアルコールでエステル化した場合に解決されうることを見い出した。

したがって本発明は式(I)



(式中R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は同一又は異なり、水素原子又は重水素原子を示し、

R<sup>3</sup>はH, D, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>D, -CHD<sub>2</sub>又は-CD<sub>3</sub>で

R<sup>4</sup>は好ましくは



(ビシクロ-2.2.1-ヘプテル-2、ノルボルニル)、  
(トリシクロ-2.2.1.0<sup>2,6</sup>-ヘプテル-8)であり、

この環は重水素化されていてよく、R<sup>3</sup>が-CD<sub>3</sub>である場合R<sup>4</sup>は付加的に-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、-CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、-CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>又は-CD(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を示す。

したがって本発明によるエステルの酸成分は重水素化されたアクリル酸及びメタアクリル酸が好ましい。重水素化された酸の製造はそれ自身公知であり、これをたとえれば次の方法で実施することができる。

反応器中でメチル(メタ)アクリレート、ジユウテリウムオキシド、アルカリ土類金属塩及び重合防止剤を数時間約100℃の温度で攪拌する。

重水素化されたアクリル酸を次の反応式に従

あり、

R<sup>4</sup>は-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CN, -C(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CN,



(ビシクロ-2.2.1-ヘプテル-2)

又は



(トリシクロ-2.2.1<sup>2,6</sup>-ヘプテル-8)よりなる群のうちの1つを示し、

この環は重水素化されていてよく、

R<sup>3</sup>が-CD<sub>3</sub>である場合、R<sup>4</sup>は付加的に-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CF(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>又は-CD(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を示す。)

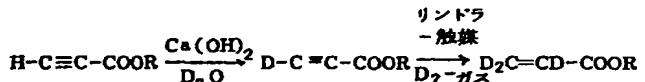
なる化合物に関する。

更に本発明はその製造方法及びこれを透明重合物質の製造に使用する方法に関する。

式(I)中R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は好ましくは重水素原子であり、

R<sup>3</sup>は好ましくは重水素原子、又は-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>D, -CHD<sub>2</sub>又は-CD<sub>3</sub>よりなる群のうちの1つであり、特に重水素原子又はバージュウテロメチル基であり、

って得ることもできる：



エステルから必要の場合対応する酸を得ることができる。

次の反応(エステル化)に式(II)



(式中R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は上述の意味を有する。)なる酸をそのまま(R<sup>5</sup>=OH又はOD)又は酸ハロゲニドの形で(R<sup>5</sup>=Cl又はBr, 好ましくはCl)を使用する。酸ハロゲニドは通常のハロゲン化剤、たとえばオキザリルクロリド、五塩化リン、三塩化リン、ホスホルオキシクロリド、ベンゾイルクロリド、ベンゾトリクロリド、三臭化リン及び特にチオニルクロリドを用いて製造される。チオニルクロリドでのハロゲン化は触媒、たとえばジメチルホルムアミドの存在下に行うのが

好みしい。反応を溶剤として芳香族炭化水素、たとえばトルオール、キシロール又はトリメチルベンゾール中で実施し、反応温度は50～100℃、好みしくは70～90℃の範囲にある。

次いで(メタ)アクリル酸又は酸ハロゲニドと式(Ⅲ)



(式中R<sup>4</sup>は上述の意味を有する。)

なる化合物とを反応させる。

アルコール HO-C(CH<sub>3</sub>)-CN, HO-CD(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, HO-CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>及びHO-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>のエステル化に酸ハロゲニドを使用するのが好みしい。

エステル化を溶剤中で実施するのが好みしい。反応温度は-10℃～50℃、好みしくは0～25℃である。溶剤として極性有機溶剤、特に対称、非対称又は環状エーテル、たとえばジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソブロピルエーテル、t-ブチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン及びジオキサン、脂肪族ハロゲン化炭化水素、好みしくは塩化炭化水素、

して単離する。蒸留を通常の重合防止剤、たとえばヒドロキノン又はヒドロキノンモノメチルエーテルの存在下に実施するのが有利である。この防止剤を(酸ハロゲニドに対して)100～500ppmの量で使用する。たまり温度は20～100℃、好みしくは30～85℃の範囲である。更に精製するために、エステルを新たに、好みしくは減圧で蒸留又は再結晶する。

アルコールを0.5モル、好みしくは((メタ)アクリル酸1モルに対して)0.8～1.2モルの量で使用する。

他のエステル化法は脱水剤、たとえば硫酸の存在下に行われる。

ビシクロヘプチル-(ノルボルニル-)及びトリシクロヘプチルアルコールの(メタ)アクリル酸エステルを公知方法に従って(メタ)アクリル酸のビシクロヘプテン又はビシクロヘプタジエンへの酸触媒付加によって製造することができる。

本発明によるエステルは公知のラジカル重合

たとえばジクロルメタン、トリクロルメタン、テトラクロルメタン、1,1-ジクロルエタン及び1,2-ジクロルエタン、芳香族ハロゲン化炭化水素、好みしくは塩化炭化水素、たとえばクロルベンゾール及び1,2-又は1,3-ジクロルベンゾール、又は脂肪族又は芳香族ニトリル、たとえばアセトニトリル及びベンゼニトリルを使用する。また溶剤として数種の極性溶剤の混合物を使用することができる、酸ハロゲニドとアルコールとのエステル化を有機塩基の存在下に、特にアルキル基が夫々炭素原子を1～4個有するトリアルキルアミンの存在下に実施するのが有利である。(酸ハロゲニド1モルに対して)塩基を0.5～2モル、好みしくは0.8～1.2モルの量で使用する。反応混合物から、得られたエステルを好みしくは1018～200ミリバルの圧力で蒸留して、あるいは一溶剤の蒸留により除去した後一非極性溶剤、好みしくは脂肪族炭化水素、たとえばn-ヘキサンを用いて固体残留物を熱い状態で抽出し、次いで結晶化

に従って単離で、相互に及び(又は)他のコモノマー、たとえばメタアクリル酸エステル、脂肪族又は脂環式アルコールと共に透明重合物質を生じる。この物質は入射光に対して僅かな減衰及び高いガラス温度T<sub>G</sub>を有する。本発明によるエステルの製造に使用されたアルコールは、分子中に全く又はほんの僅かしか水素を有しない。

ノルボルネン-タイプ(ビシクロ-2.2.1-ヘプタノール-2及びトリシクロ-2.2.1.0<sup>2,6</sup>-ヘプタノール-3)の環状アルコールはボルネオール及びイソボルネオール—そのメタアクリル酸エステルは知られている—に比して有利なC/H-割合の利点を有し、そしてワグナー・メーヤワイン-転位に基づきすべての水素原子をD<sub>2</sub>Oとの交換触媒H/Dによって重水素に代えることができる。付加反応の際にエキソ-及びエンド-ノルボルニルアルコール-2又はエキソ-及びエンド-トリシクロヘプチルアルコール-3の混合物が生じるので、このエステ

ルから製造されたポリマーの異方性は減少する。それによって透明度は増加する。

エステルから得られた透明重合物質を光ファイバー、レジスト材料、レンズ、光データ記録媒体及び他の透明製品の製造に使用する。

本発明を次の例によって詳述する。

#### 例 1

メタアクリル酸-2-シアニ-イソプロビルエステル

メチル-*t*-ブチルエーテル50mlとメタアクリル酸クロリド10ml(0.108モル)に2-シアニ-イソプロビルアルコール9mg(0.098モル)を加え、その後氷冷下にトリエチルアミン15mgを滴下し、反応混合物を1時間攪拌する。トリエチルアンモニウムヒドロクロリドを汎去し、汎液から溶剤を分離し、減圧蒸留する。49-50°C/1.8ミリバールでメタアクリル酸-2-シアニイソプロビルエステル7.9gを留去する。これを収率51.6%に相当する。

IR(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : C=O, 1750 cm<sup>-1</sup>, C≡N 2290 cm<sup>-1</sup>(弱い)

攪拌及び冷却下に30-40°Cでメタアクリル酸150mlとBF<sub>3</sub>-エテラート15mlとの混合物を2時間かけて滴下する。混合物を更に2時間攪拌し、溶液を水で中性洗浄し、乾燥し、蒸留によって濃縮する。粘性の残留物を沸点=52°C/0.018ミリバールでオイルポンプ減圧で蒸留する。メタアクリル酸-ノルボルニルエステル210gが得られ、これは収率66%に相当する。

IR(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) C=O, 1710 cm<sup>-1</sup>

分子量 : 180

H<sup>1</sup>-NMR -スペクトルは記載された構造と一致した。

#### 例 5

メタアクリル酸-D5と部分的に重水素化されたノルボルネンから出発して、(ノルボルニル-残基が部分的に)重水素化されたエステルを例4と同様に製造する。この場合収率及び沸点は重水素化されていない化合物に相当する。

#### 例 6

例4及び例5から得られた純粋化合物夫々

分子量 : 158

#### 例 2

過-重水素化された化合物を同様にメタアクリル酸クロリド-D5と2-シアニ-イソプロビルアルコール-D6とから製造する。収量90g、沸点: 58°C/1.8ミリバール

分子量 : 164

#### 例 3

例1及び2によるメタアクリル酸-2-シアニ-イソプロビルエステル夫々5ml中に夫々ジラウロイルバーオキシド50mgを溶解し、この溶液を20時間50°Cで、次いで2時間90°Cで保つ。ガラス透明なポリマーが得られ、そのガラス温度は117°Cであり、分解温度220°Cである。

#### 例 4

メタアクリル酸-ノルボルニルエステル

ノルボルネン165g(=1.75モル)をメレンクロリド100ml中に溶解し、これに*t*-ブチルビロカテコール1gを安定剤として加える。

5mlをジラウロイルバーオキシド夫々50mgと共に20時間50°Cで、次いで2時間90°Cで保つ。ガラス透明な、硬化ポリマーが得られる。示差熱分析は120.8°C及び172°Cの2T<sub>G</sub>-値、分解温度225°Cを生じる。

#### 例 7

バージュウテロ-メタアクリル酸-バーフルオロ-ジメチルブチル-エステル

メチル-*t*-ブチルエステル50ml中に溶解されたメタアクリル酸クロリド-D5 10mlにバーフルオロジメチル-ブタジ-2-オール4.0gを加える。攪拌及び冷却下にトリエチルアミン17mlを滴下する。温度を20°Cで保つ。1時間後、沈殿したトリメチルアンモニウムヒドロクロリドを吸引汎取し、汎液を蒸留する。バージュウテロ-メタアクリル酸-バーフルオロジメチルブチルエステルは45°C/11ミリバールで沸騰する。収量は14gである。これは理論値の28.5%に相当する。

エステルを1%ジラウロイルバーオキシドで

重合することができ(50°Cで20時間、90°Cで1時間)、ガラス温度111°Cを有するガラス透明なポリマーを生じる。

## 例8

アクリル酸-トリシクロ-2.2.1.0<sup>2.6</sup>-ヘプチル-3-エステル

ノルボルナジエン30mL(=0.32M)をCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>50mL中に溶解し、この溶液に20°Cでアクリル酸20mL(=0.29M)、t-ブチルビロカテコール0.5g及びBF<sub>3</sub>-エテラート3mLの混合物を攪拌下に滴下する。

弱い発熱反応が観察される。6時間後、反応混合物を分離漏斗に移し、水洗し、その後乾燥する。次の蒸留で物質1.2.6gが60°C及び1.7ミリバールで留出する。物質は分子量164を有し、H<sup>1</sup>-及びC<sup>13</sup>-NMR-スペクトルはアクリル酸-トリシクロ-2.2.1.0-ヘプチル-3-エステルの構造を示す。収率26.5%。

## 例9

メタアクリル酸-トリシクロ-2.2.1.0<sup>2.6</sup>-ヘ

は40°Cに上昇する。15分後、この混合物を薄層蒸発器中に移し、130°Cの壁部温度及び44ミリバールの減圧で蒸留する。頭部温度50~60°Cで、粗製過重水素メタアクリル酸-ジエウテロヘキサフルオロイソブロビルエステルが留出する。これをもう一度蒸留する。最終生成物50gが得られる。これは理論値の60%の収量に相当する。

このエステルを0.1重量%ジラウリオイルバーオキシドで重合し、74°CのT<sub>g</sub>-値及び200°Cより高い分解温度を有するポリマーを生じる。

## 例11

バージュウテロ-メタアクリル酸-バーフルオロイソブロビルエステル

フッ素化カリウム12.9g(0.222M)をジクリコールジメチルエステル80mL中に懸濁する。この懸濁液中に室温でヘキサフルオロアセトン3.8g(0.198M)を導入する。次いで反応混合物を更に2時間を攪拌し、その後未溶解フッ素化カリウムを分離する。汎液に室温でメタアクリ

## ブチル-3-エステル

例8と同様にCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>50mL中に溶解されたノルボルナジエン35mLにメタアクリル酸25mL、BF<sub>3</sub>-エテラート5mL及びt-ブチルビロカテコール1g(安定剤として)の混合物を加える。弱い発熱性反応の6時間後、反応混合物を例8に於けると同様に後処理する。

1.7ミリバールで沸点75~85°C、収量

8.2g=理論値の62%、分子量178

H<sup>1</sup>-及びC<sup>13</sup>-NMRスペクトルはメタアクリル酸-トリシクロ-2.2.1.0<sup>2.6</sup>-ヘプチル-3-エステルの構造を示す。

## 例10

バージュウテロ-メタアクリル酸-ジエウテロヘキサフルオロイソブロビルエステル

重水素化されたメタアクリル酸30mL及び重水素化されたヘキサフルオロイソブロボノール(これはPd/c-触媒でヘキサフルオロアセトンとD<sub>2</sub>との接触反応によって製造される。)を1.6%発煙硫酸75mLと混合する。その際温度

リル酸クロリド-D<sub>5</sub>22g(0.2M)を滴下し、反応混合物を更に1時間攪拌する。生じた固体の分離後、汎液を蒸留する。無色の液体、沸点45.2~45.4°C/80ミリバール、収量8.2g=理論値の64%

このエステルを0.5重量%ジラウリオイルバーオキシドで24時間50°Cで重合し、76°CのT<sub>g</sub>-値を有するガラス透明なポリマーとなすことができる。

代理人 江崎光好

代理人 江崎光史